

ABSTRACT ATTACHED

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭52—102893

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

③公開 昭和52年(1977)8月29日

B 01 D 15/08 //

B A S

13(9) F 2

6939—4A

B 01 J 13/02

13(9) F 21

6939—4A

発明の数 1

C 07 G 7/00

13(7) D 33

7433—4A

審査請求 未請求

16 F 7

6762—44

(全 4 頁)

④選択吸着剤の製造法

沼津市西熊堂1022の1

①特 願 昭51—20426

⑦発 明 者 三城正紘

守山市吉身東町710番地

②出 願 昭51(1976)2月26日

⑧出 願 人 東洋醸造株式会社

⑦発 明 者 福島満

静岡県田方郡大仁町三福632ノ1

静岡県田方郡菰山町寺家174番地

同

旭化成工業株式会社

同 稲葉義仁

大阪府北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

静岡県田方郡大仁町田京120の4

⑨代 理 人 弁理士 三宅正夫

同 西家和義

明 細 書

1 発明の名称

~~セルロースエステルを有する選択吸着剤の製造法~~

2 特許請求の範囲

- (1) セルロースエステルを溶解した、水に貧混和性の有機溶媒溶液中に吸着剤粉末を分散し、これをアルカリ水溶液に微細滴状に分散させてケン化を行わせることを特徴とするセルロース壁膜を有する選択吸着剤の製造法。
- (2) アルカリ水溶液を60～80℃に加熱しながらケン化を行わせることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (3) 有機溶媒として100℃以上の沸点を有するものを用いる特許請求の範囲第(2)項に記載の方法。
- (4) 有機溶媒が混合溶媒である特許請求の範囲第(1)項ないし第(3)項のいずれかに記載の方法。
- (5) 混合溶媒に親水性溶媒が含まれる特許請求の範囲第(4)項に記載の方法。
- (6) 親水性溶媒がジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシドである特許請求の範囲第(5)項に

記載の方法。

- (7) 吸着剤粉末が活性炭である特許請求の範囲第(1)項ないし第(6)項のいずれかに記載の方法。
- (8) セルロースエステル対吸着剤の比率が重量比で1:1～3である特許請求の範囲第(1)項ないし第(7)項のいずれかに記載の方法。
- (9) 有機溶媒溶液中のセルロースエステルの濃度が5～10重量%である特許請求の範囲第(1)項ないし第(8)項のいずれかに記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はセルロース壁膜を有する選択吸着剤の新規製造法に関する。

従来、セルロース壁膜を有する選択吸着剤(以下セルロースマイクロカプセルと略称する)の製法としては、予め製造されたセルロースエステル壁膜を有するマイクロカプセルをケン化する方法(特願昭49-32686号)及びセルロースを特殊の溶媒を用いて溶解させて直接マイクロカプセル化を行わせる方法(特願昭50-20381号)が本発明者等により提案されてきた。しかし

ながら、前者の方法はマイクロカプセル化及びケン化の二段の工程を含むために方法的に複雑である。又、後者の方法は、セルロースを溶解する溶媒が極めて限定されていること及びその溶媒が空气中で不安定である等の点で問題がある。かように、これらの方法は、工業的見地よりして、未だ満足できるものではない。

本発明により、工業的に極めて容易に実施し得るセルロースマイクロカプセルの製法が見出された。

すなわち、本発明は、セルロースエステルを溶解した、水に貧混和性の有機溶媒溶液に吸着剤粉末を分散し、これをアルカリ水溶液に微細滴状に分散させてケン化を行わせることを特徴とするセルロースマイクロカプセルの製造法を提供する。

本発明の方法に使用することのできるセルロースエステルは特に限定されず、任意のものを使用することができる。代表例としては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等の脂肪族エステル類、セルロース

アセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースの脂肪族混合エステル類、硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等のセルロースの無機酸エステル類、セルロースベンゾエイト等のセルロースの芳香族酸エステル類等が挙げられる。

上記セルロースエステルを溶解する有機溶媒は水に貧混和性であることが必要である。セルロースエステルの溶解性はその種類により異なり、使用することのできる溶媒の範囲が狭り、通常予備的に使用するセルロースエステルに溶媒を加えセルロースエステルが溶解するか否かを調べて使用すればよい。ケン化に際して加温する場合には、溶媒がケン化前に蒸散しないか又は蒸散が困難な溶媒を用いるのが好ましい。この目的のためには、通常100℃以上の沸点を有する有機溶媒を用いるのが好ましい。汎用できる溶媒の代表例としては、エピクロルヒドリン、シクロヘキサノン、シユウ酸ジエチル、メチルベンゾエイト、プロピルベンゾエイト、リン酸トリブチル、メチルブタレ

ート、酢酸ベンジル、アセトフェノン等が挙げられる。

これらの溶媒は単独でも二種以上の混合物としても用いることができる。更に又、得られる混合物が水に貧混和性である範囲内で、上記有機溶媒と、親水性の溶媒との混合物も使用することができる。その配合割合は通常有機溶媒の半量以下である。そのような親水性の溶媒としてはジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドが特に好ましい。

セルロースエステルは溶解時に適当な粘度となる速で用いられるが、通常1.5厘重以下、好ましくは5～10厘重を溶解される。

本発明に使用される吸着剤は粉末状の吸着剤である。粒径が5～15μ程度の粉末吸着剤が好ましく用いられる。例えば活性炭、イオン交換樹脂（例えばRohm & Haas Co.製のAmberlite IR-20のような強酸性樹脂、同社製のAmberlite IRC-50のような弱酸性樹脂、同社製のAmberlite IRA-400のような強塩基性樹脂及

び同社製のAmberlite IR-45のような弱塩基性樹脂等）、キレート樹脂（例えばDow Chemical Co.製Dowex A-1等）、脱色樹脂（例えばDiamond Alkali Co.製Duolite等）、ペントナイト、モレキュラーシーブ、活性アルミナ、活性白土、粗大網目状吸着樹脂（例えば三愛化成社製HP 50、HP 20等）、等が挙げられる。特に活性炭粉末を用いるのが好ましい。

吸着剤の使用量は目的に応じて広範囲に変えることができる。一般的には、重量比でセルロースエステル1に対し有効最小値乃至4、好ましくは1乃至3の範囲で用いられる。

ケン化を行わせるアルカリ水溶液は任意のアルカリ物質を1厘重以上、通常は10厘重以上溶解させた水溶液である。アルカリ物質の代表例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム等が挙げられる。

セルロースエステル溶液の分散方法は特に限定されず、通常公知の方法で行えばよい。ケン化反

応は60～80℃に加温して行うのが好ましい。微細滴状に分散されたセルロースエステル溶液の各液滴はアルカリ水溶液と接触してケン化され、その表面からケン化が進み、セルロースエステルがセルロースに転化され、相分離を起して液滴表面に析出して壁膜を形成する。ケン化の程度は、セルロースエステルが全てセルロースに完全にケン化されてもよく、一部がセルロースエステルとして残存してもよい。通常50%以上ケン化が行われる。

ケン化反応終了後、水洗が行われる。更に又、得られたセルロースマイクロカプセルをアセトン、アルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の親水性有機溶媒中に入れ、カプセル内の有機溶媒を抽出除去することもできる。

かようにして得られたセルロースマイクロカプセルは、外径50～1000μ(湿潤状態)、膜厚0.5～5μを有する。又、壁膜は半透性を有し、選択吸着特性を示す。後記実施例に示す選択吸着特性より、壁膜には10～40Å程度のミクロポ

ア-が存在するものと推定される。

実施例1

セルロースアセテート(ジアセテート体)3gをシクロヘキサノン50mlに溶解し、これに3gの活性炭粉末(商品名：強力白炭)を分散する。この分散液を70℃で10% NaOH 水溶液150mlに攪拌下滴状に乳化分散させ、2時間攪拌を続けて、セルロースジアセテートがケン化されたセルロースでシクロヘキサノン及び活性炭粉末を包み込んだセルロースマイクロカプセルを得た。これを採取し、水洗後更にアセトン中にて洗浄し、水洗して200～500μの粒径のセルロースマイクロカプセルを得た。

このセルロースマイクロカプセルをメスシリンダーで20ml採取し、OD_{595nm}値が15.0のメチレンブルー溶液100ml中に入れ24時間放置して吸着を行わせた。吸着後、セルロースマイクロカプセルを分別し、母液のOD_{595nm}値を測定したところ、0.100であり、ほぼ完全に脱色が行われた。

又、このセルロースマイクロカプセルを活性炭1gに相当する量、径1mmのカラムに充填し、各種分子量の化合物の水溶液を各10ml、0.5ml/分の速度で流し、吸着テストを行つた。吸着率はOD_{280nm}の測定値より求めた。結果を表1に示す。

表 1

化合物	分子量	使用濃度mg/ml	吸着率 %
ツペラクチノマイシンN	798	10	100
リゾチム	14000	2.5	100
α-キモトリプシン	24500	"	88
セミアルカリプロテアーゼ	30000	"	90
卵白アルブミン	45000	"	73
血清アルブミン	67000	"	0
γ-グロブリン	160000	"	0

実施例2

3gのセルロースアセテート(ジアセテート体)を50mlのシクロヘキサノンに溶解し、更にこれに9gの実施例1で用いたものと同一の活性炭を

分散する。これを70℃に加熱した1%のHostapon T(ヘキスト・ジャパン社製)を含有する10% NaOH 水溶液150mlに攪拌下乳^化し、攪拌を2時間続ける。得られたセルロースマイクロカプセルをアセトンで充分洗浄し、水洗して100～400μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例3

セルロースエステルとして6gのセルロース(ジアセテート体)、溶媒として100mlのエピクロルヒドリン、吸着剤として6gの活性炭、及びアルカリ水溶液として300mlの10% NaOH 水溶液を用いる他は実施例1と同一の方法で、300～800μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例4

セルロースエステルとして5gのセルロースアセテートプロピオネート、溶媒として50mlのシクロヘキサノン及び吸着剤として5gの活性炭を用いる他は実施例1と同一の方法で200～600μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 5

セルロースエステルとして5gのセルロースアセテート(トリアセテート体)、溶媒として50mlのシクロヘキサノン(60℃加熱)、及び吸着剤として3gの活性炭を用いる他は実施例2と同一の方法で150~500μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 6

溶媒として15mlのジメチルホルムアミドと30mlのシクロヘキサノンとの混合溶媒を用いる他は実施例1と同一の方法で100~600μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 7

10% NaOH 水溶液の代りに2% NaOH 水溶液を用いる他は実施例1と同一の方法で200~500μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 8

セルロースエステルとして5gのセルロースアセテートブチレート、溶媒として50mlのメチルベンゼンエイト及び吸着剤として5gの活性炭を用

いる他は実施例1と同一の方法で200~500μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 9

セルロースエステルとして5gのセルロースジアセテート及び吸着剤として5gのイオン交換樹脂(商品名IR 45)粉末を用いる他は実施例1と同一の方法で250~600μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 10

セルロースエステルとして5gのセルロースアセテートブチレート、溶媒として50mlのシクロヘキサノン及び吸着剤として5gのペントナイト粉末を用いる他は実施例1と同一の方法で200~800μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 11

セルロースエステルとして5gのセルロースジアセテート、溶媒として20mlのジメチルスルホキシドと40mlのシクロヘキサノンとの混合溶媒、吸着剤として5gの粗大網目状吸着樹脂(商品名: HP-50)及びアルカリ水溶液として200

mlの10% NaOH 水溶液を用いる他は実施例1と同一の方法で250~800μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 12

セルロースエステルとして5gのセルロースアセテート(ジアセテート体)、溶媒として5mlのアセトンと、10mlのジメチルスルホキシド10mlと、及び40mlのシクロヘキサノンとの混合溶媒及びアルカリ水溶液として250mlの10% NaOH 水溶液を用いる他は実施例1と同一の方法で200~600μのセルロースマイクロカプセルを得た。

実施例 13

実施例1で説明した方法により、上記実施例で得られたセルロースマイクロカプセルの中より幾つかのものを選び、それらの各選択吸着特性を調べた。結果を表2に示す。

表 2

化 合 物	吸 着 率 %											
	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例8	実施例12					
ツベラクチノマイシンN	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
リゾチム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
α-キモトリプシン	92	89	96	95	90	90	93	90	90	90	93	93
セミアルカリプロチナーゼ	86	76	88	86	85	87	86	85	87	85	86	86
卵白アルブミン	80	70	84	77	78	75	85	78	75	75	85	85
血清アルブミン	0	0	10	0	0	0	15	0	0	0	15	15
γ-グロブリン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

JP 52-102893 A

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001852159

WPI Acc No: 1977-73183Y/ 197741

Cellulose covered selective adsorbing agent prodn. - by dissolving cellulose ester in water-insol. organic solvent, dispersing powdery adsorbing agent and adding to aq. alkali

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAH); TOYO JOZO KK (TOXN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 52102893	A	19770829			197741	B

Priority Applications (No Type Date): JP 7620426 A 19760226

Abstract (Basic): JP 52102893 A

The method comprises dissolving cellulose ester in a water-insol. organic solvent, dispersing a powdery adsorbing agent into the resulting soln., and dropping into an aq. soln. of alkali to saponify.

The cellulose is cellulose acetate, cellulose propionate, cellulose acetate butyrate, nitro-cellulose, phosphoric cellulose, or cellulose benzoate. The solvent is cyclohexanone, methylbenzoate, propylbenzoate, tributyl phosphate, or methylphthalate. The adsorbing agent is active carbon, ion-exchanging agent, molecular sieve, active alumina, or bentonite.

Derwent Class: A11; A91; J01

International Patent Class (Additional): B01D-015/08; B01J-013/02; C07G-007/00